

文章编号: 1000-3851(2010)02-0009-07

# 短纤维增强发泡橡胶复合材料高低温压缩性能

袁小红\*

(闽江学院 服装与艺术工程系, 福州 350108)

**摘要:** 为开发新型耐高温和耐低温材料提供理论依据, 对同一发泡率、不同纤维体积分数和同一纤维体积分数、不同发泡率的锦纶短纤维增强发泡橡胶复合材料(以下简称 SFRFRC)在 213~398 K 温度下的压缩性能进行测试。结果表明: 在 213 K 时, SFRFRC 的压缩性能发生明显变化, 已经由高弹态转变为玻璃态, 而玻璃化转变温度在 213~233 K 之间。纤维体积分数和发泡率均对 SFRFRC 的耐低温性能有很大影响。短纤维的添加和适当改变发泡率都明显改善了 SFRFRC 在低温下的压缩性能。在定 160 N 和 5 mm 条件下, 同一发泡率、不同纤维体积分数的 SFRFRC, 压缩永久变形随着纤维体积分数的增加而呈指数下降; 而 5% 纤维体积分数、不同发泡率的 SFRFRC, 压缩永久变形随着发泡率的增大而增大。

**关键词:** 短纤维增强发泡橡胶; 复合材料; 短纤维体积分数; 发泡率; 压缩性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Compressive property of short fiber reinforced foam rubber composite materials at high and low temperatures

YUAN Xiaohong\*

(Fashion and Art Engineering Department, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** To provide a theoretical basis for developing heat-resisting material and cryogenic temperature material, the tensile properties of nylon short fiber reinforced foam rubber composites (SFRFRC) with the identical spongy rate but different short fiber volume fractions and the identical short fiber volume fraction but differently spongy rates were tested at 213~398 K. The results show that the compressive properties of SFRFRC changed obviously from high-elastic state to glass state at 213 K, and the glass transition temperatures are in the range of 213~233 K. Short fiber volume fraction and spongy rate have a significant effect on the low-temperature-resistant properties of the SFRFRC. It can significantly improve the compressive properties of SFRFRC by adding the short fiber volume fraction and changing appropriately the spongy rate at low temperatures. Under conditions of 160 N and 5 mm, the permanent compression set of SFRFRC with the identical spongy rate but different short fiber volume fractions decreases with the short fiber volume fraction increasing, and the permanent compression set of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction with different spongy rates increases with the spongy rate increasing.

**Keywords:** short fiber reinforced foam rubber; composites; short fiber volume fraction; spongy rate; compressive property

橡胶基短纤维增强复合材料用量较大。在橡胶中加入适量的短纤维, 可将纤维的刚性和橡胶的柔性结合在一起, 使橡胶复合材料既保持了高弹性, 又显著提高了模量。可赋予其高模量、高硬度、耐切割、耐撕裂、耐定负荷疲劳、低生热、抗溶胀和抗蠕变等优良性能<sup>[1-8]</sup>。

短纤维增强发泡橡胶复合材料<sup>[9-10]</sup> (SFRFRC)

是由橡胶基体与短纤维以及气体所组成的三相体系的新型复合材料, 具有比重小、弹性好、适应温度范围广、使用寿命较长、成本适中等优点, 在许多领域受到关注和应用<sup>[11-15]</sup>。张建春等<sup>[16]</sup>发现在发泡的橡胶中加入少量的短纤维, 虽然对橡胶发泡体没有增强的作用, 但对于解决橡胶发泡体收缩率大的问题却很有效, 研究开发了以短纤维增强发泡橡

收稿日期: 2009-04-07; 收修改稿日期: 2009-09-01

通讯作者: 袁小红, 讲师, 主要从事服装材料与功能服装的研究与开发 E-mail: yxhong1981\_2004@126.com

胶复合材料作为芯层主体材料的军靴中底。目前军胶鞋、军靴、保温鞋、防寒鞋、作战靴等均已开始采用。然而对于短纤维增强发泡橡胶复合材料基本性能研究尚属空白,特别是高温及低温研究未见报道。鉴于我国面积辽阔,分布在不同纬度上气温差异较大,因此,研究 SFRFRC 在高低温下的力学性能变化规律,对指导复合材料设计、生产具有实际意义。

本文中采用锦纶短纤作为增强材料,即以高强度、弹性好的锦纶短纤混入橡胶中制成了不同纤维体积分数、不同发泡率的 SFRFRC,对其在高低温下的压缩性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 实验样品的制备

SFRFRC 实验样品的制备工艺如下:生胶→塑炼→加入短纤维和各种配合剂混炼→停放→返炼→成型、称量→充模法模压、硫化。

先把生胶进行塑炼,使强韧而富有弹性的橡胶变为柔软且有一定塑性的塑炼胶。再与短纤维和发泡剂等配合剂混合进行混炼,制成混炼胶。将质量为 230 g、不同纤维体积分数的混炼胶和 5% 纤维体积分数、质量分别为 210 g、220 g、230 g、240 g 的混炼胶放入自制的模具(规格:长 210 mm、宽 150 mm、高 10 mm)中,在平板硫化仪上进行硫化,最终就得到了不同发泡率、不同纤维体积分数的 SFRFRC。

### 1.2 实验用材料

按照以上工艺,制备了同一发泡率、不同纤维体积分数和同一纤维体积分数、不同发泡率的锦纶短纤维增强发泡橡胶复合材料若干块。SFRFRC 的具体规格如表 1、表 2 所示。在表 2 中,试样的单位体积密度代表了发泡率,单位体积密度越大,表明试样的发泡率越小。

表 1 同一发泡率不同纤维体积分数的 SFRFRC

Table 1 Different short fiber volume fractions of SFRFRC with the identical spongy rate

No.	F1C3	F2C3	F3C3	F4C3	F5C3	F6C3	F7C3
Short fiber volume fraction/%	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0

### 1.3 实验方案设计

#### 1.3.1 不同温度下的压缩性能

表 2 5% 纤维体积分数不同发泡率的 SFRFRC

Table 2 Different spongy rates of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction

No.	F3C1	F3C2	F3C3	F3C4
Bulk density/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	666.67	698.41	730.16	761.90

将试样用锋利刀刃切成底面 20 mm×20 mm、厚 10 mm 的长方体状试样若干块,参照 ISO3386/2:1987 标准在英国产 Instron5565 万能强力机上进行测试。测试温度分别为:213 K、233 K、273 K、298 K、323 K、348 K、373 K、398 K,压缩试样 3 mm,循环 5 次,压缩速度 5 mm/min。在 Instron5565 万能强力机的高低温箱中调整温度到设定温度,然后将试样放置 30 min 后进行测试。

#### 1.3.2 压缩永久变形

将试样用锋利刀刃切成底面 20 mm×20 mm、厚 10 mm 的长方体状试样若干块,参照 GB/T 6669-2001,采用定力和定位移 2 种测试方法进行测试。其中定力为 160 N,压缩时间 72 h,然后在常温常压条件下放置 2 h 后测试其压缩永久变形。定位移为 5 mm,压缩时间 72 h,同样放置 2 h 后进行测试。

压缩永久变形和定压缩量弹性恢复率按下式计算(%):

$$P = \frac{d_0 - d_t}{d_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\varepsilon_{P1} = \frac{d_t}{d_0} \times 100 = 100 - P \quad (2)$$

式中:  $P$  为压缩永久变形(%);  $d_0$  为试样的初始厚度(mm);  $d_t$  为试样的最终厚度(mm);  $\varepsilon_{P1}$  为定压缩量弹性恢复率(%).

## 2 实验结果与分析

### 2.1 不同温度下 SFRFRC 的压缩性能

#### 2.1.1 不同纤维体积分数的 SFRFRC

图 1 为不同纤维体积分数的 SFRFRC 在不同温度下的压缩性能。从图 1 可以看出,温度的变化对不同纤维体积分数的 SFRFRC 的压缩性能影响很大。

在图 1(a)中,温度在 233~398 K 时曲线较平缓;而在 213 K 时,曲线发生突变,压缩载荷明显增大。特别是未加纤维的试样,其压缩载荷为最大。这说明随着温度的降低,试样硬度增加,压缩

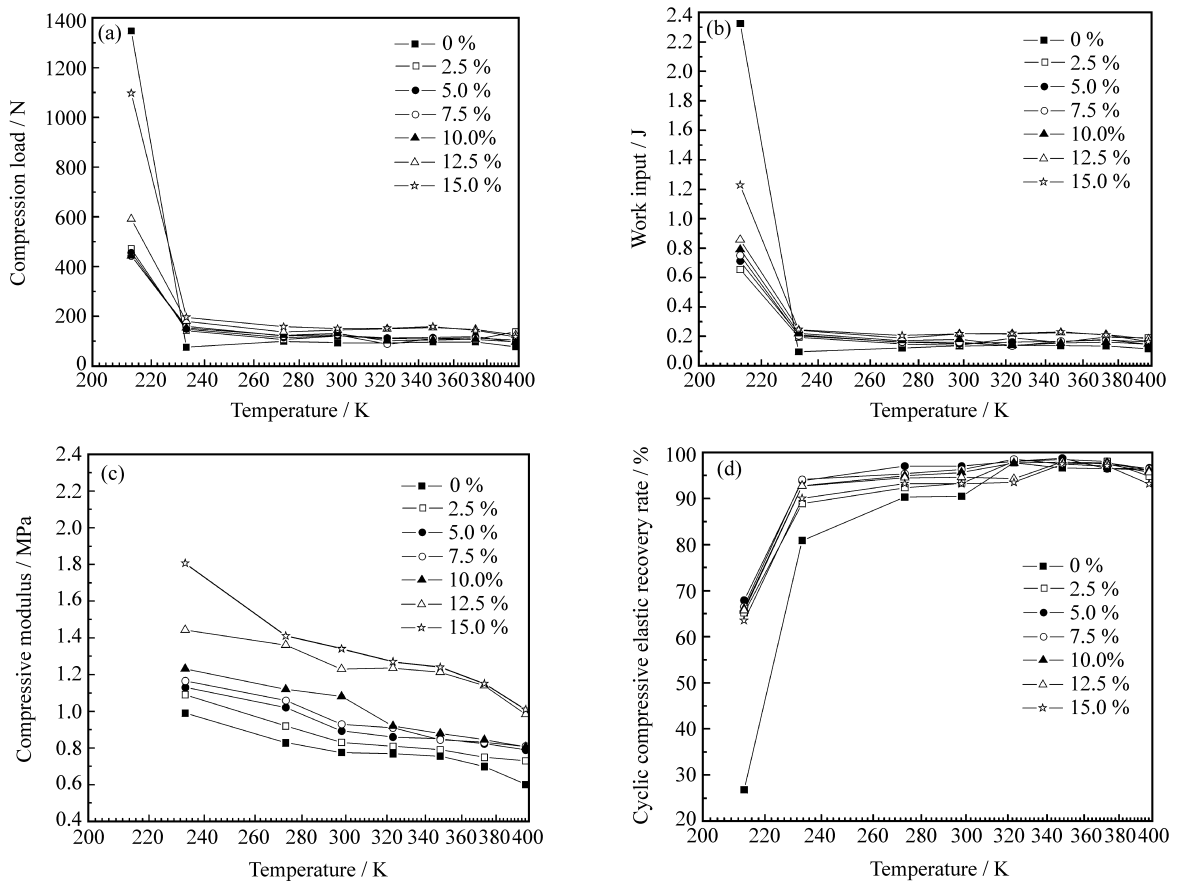


图1 不同纤维体积分数的 SFRFRC 试样在不同温度下的压缩性能

Fig. 1 Compressive properties of SFRFRC with different short fiber volume fractions at different temperatures

载荷也相应增大。在 213 K 时 SFRFRC 已经变为玻璃态, 所以材料变脆, 因此使得压缩载荷增大。另外, 添加短纤维的 SFRFRC 的压缩载荷在不同温度下的变化率明显小于未加短纤维的试样, 而且随着纤维体积分数的增加, 压缩载荷在不同温度下的变化率也随之减小, 但当纤维含量超过一定值时, 其变化率又有所上升。这说明了在同一温度下, 短纤维对 SFRFRC 的压缩性能的影响是非常明显的。未加短纤维的 SFRFRC 在相同温度下的压缩载荷的变化率明显大于添加短纤维的 SFRFRC, 而且纤维含量的多少对压缩性能的影响也是很明显的。

在图 1(b)中同样在 233~398 K 下, 曲线相对平缓; 而在 213 K 时, 曲线急剧变陡, 即在 213 K 时试样的消耗功明显增大, 即压缩试样所需要的能量明显增加, 亦即试样变得更硬。在 213 K 下, 未加纤维的试样的消耗功最高达到 2.33 J, 几乎是添加纤维的试样的消耗功的 3 倍。这说明了短纤维的加入同样也增强了 SFRFRC 的耐低温性能。

图 1(c)中在 233~398 K 温度下, 随着温度的升高, 试样的压缩模量逐渐减小。在 273~398 K 时, 压缩模量下降趋势比较平缓; 而在 233 K 下, 试样的压缩模量明显增大; 而在 213 K 下, 试样的压缩曲线明显变陡, 压缩模量值发生突变, 因此未在图 1(c)中显示。这些都说明了在 213 K 下 SFRFRC 已经明显变硬, 失去弹性, 变为玻璃态。而其玻璃化转变温度在 213~233 K 之间。

图 1(d)中, 在 213 K 时, 未加纤维的试样的循环压缩弹性恢复率不到 30%, 这说明此时试样已经明显失去弹性, 变为玻璃态。而添加短纤维的试样的压缩弹性恢复率集中在 64%~68%, 明显高于未加纤维的试样。这说明了短纤维的加入明显改变了试样在低温下的压缩弹性。

通过综合分析温度对同一发泡率、不同纤维体积分数的 SFRFRC 的压缩性能的影响, 可以得出: (1) 在 213 K ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) 时, SFRFRC 的压缩性能发生明显变化, 消耗功、压缩模量明显增大, 循环压缩弹性恢复率明显减小, 表明了 SFRFRC 在 213 K

(-60℃)时已经由高弹态转变为玻璃态,而玻璃化温度在 213~233 K 之间。(2) 短纤维的添加对 SFRFRC 的耐低温性能有很大影响。在低温下,添加短纤维的 SFRFRC 的压缩性能及循环压缩弹性恢复率明显优于未加短纤维试样的压缩性能及循环压缩弹性恢复率。

### 2.1.2 不同发泡率的 SFRFRC

图 2 为 5%纤维体积分数不同发泡率的 SFRFRC 在不同温度下的压缩性能。从图 2 同样可以看出,温度是影响 SFRFRC 压缩性能的重要因素之一。随着温度的升高,SFRFRC 的高弹性能得到充分发挥,消耗功、压缩模量降低,循环压缩弹性恢复率增大。而温度越低,SFRFRC 的消耗功、压缩模量明显增大,循环压缩弹性恢复率明显降低。而在 213 K 时,消耗功、压缩模量及循环压缩弹性恢复率均发生突变。这同样说明了 SFRFRC 已经由高弹态变为玻璃态,SFRFRC 变得又硬又脆,失去了优良的弹性性能。而 SFRFRC 的玻璃化温度

在 213~233 K 之间。此外,发泡率对 SFRFRC 的耐低温性能也有很大的影响。在低温下,发泡率小的试样的消耗功、压缩模量明显大于发泡率大的试样,而发泡率小的试样的循环压缩弹性恢复率优于发泡率大的试样。

## 2.2 压缩永久变形

### 2.2.1 定力 160 N 时的压缩永久变形

图 3 为定力 160 N 条件下,不同纤维体积分数的 SFRFRC 的压缩永久变形。从图 3 可以看出,随着纤维体积分数的增加,试样的压缩永久变形随之减小。这主要是因为:模量高的纤维对发泡橡胶复合材料的压缩性能起到了增强的作用。短纤维的添加,限制了基体橡胶的变形,明显改善了橡胶的压缩永久变形,从而使得压缩永久变形减小,即弹性恢复率增强。而且纤维体积分数越多,纤维的增强作用越大,即发泡橡胶复合材料的压缩永久变形也就越小。

对试样的纤维体积分数与压缩永久变形的关系

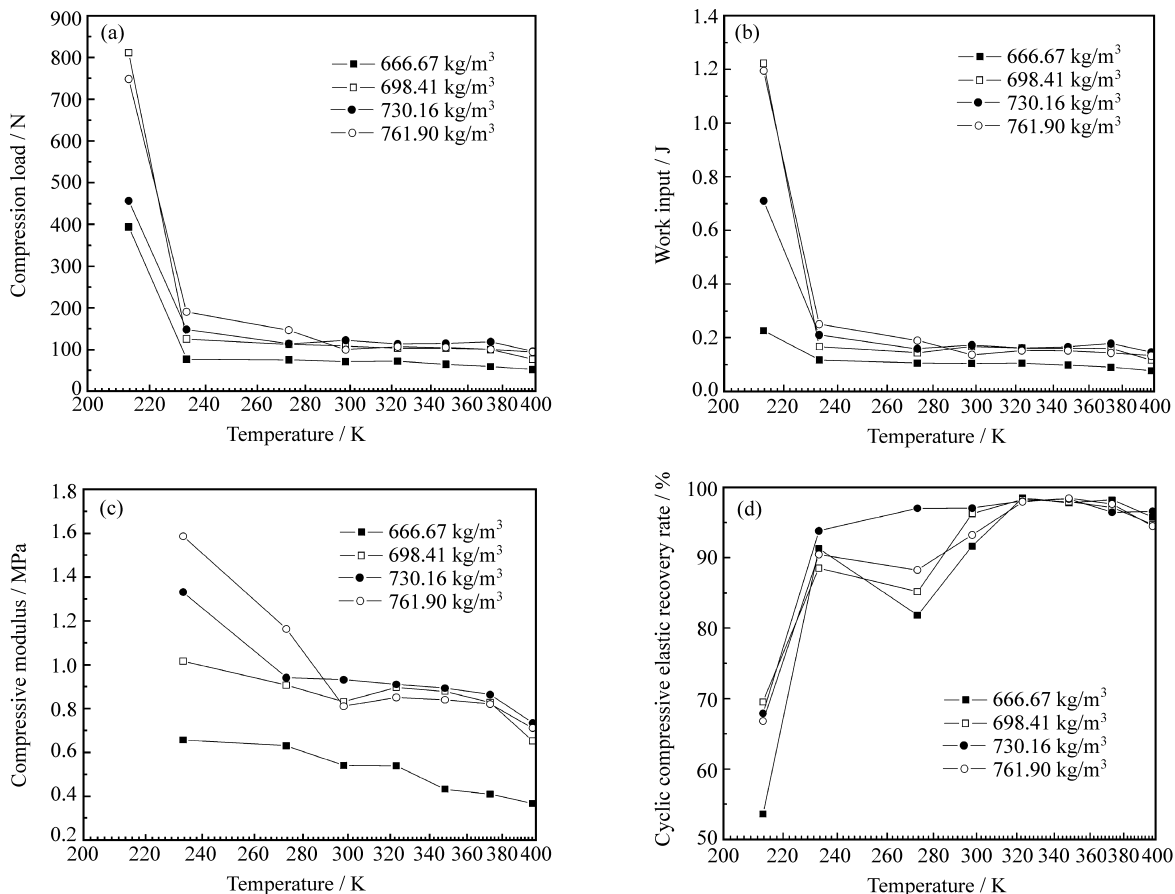


图 2 5%纤维体积分数不同发泡率 SFRFRC 试样在不同温度下的压缩性能

Fig. 2 Compressive properties of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction with different spongy rates at different temperatures

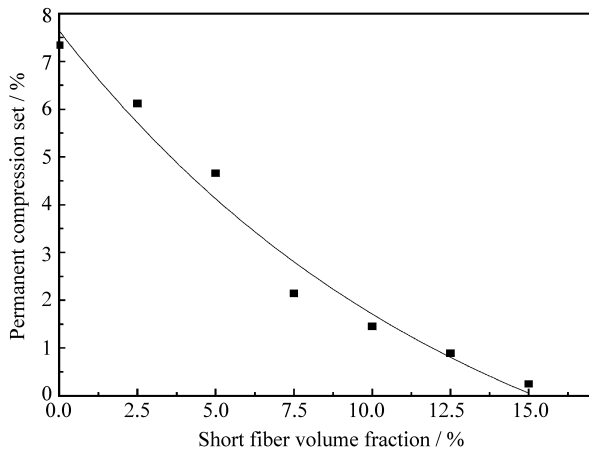


图3 160 N下不同纤维体积分数的SFRFRC试样的压缩永久变形  
Fig. 3 Permanent compression set of SFRFRC with different short fiber volume fractions under 160 N

曲线进行拟合, 最终得到纤维体积分数与压缩永久变形之间的回归方程为

$$P = -3.57981 + 11.21942e^{-0.075V_f} \quad (3)$$

式中:  $V_f$  表示纤维体积分数(%);  $P$  表示压缩永久变形(%); 相关系数  $\gamma=0.98803$ 。

图4为定力160 N条件下, 5%纤维体积分数的SFRFRC的压缩永久变形。从图4可以看出, 随着发泡率的减小, 压缩永久变形也随之减小。这主要是因为: 在纤维体积分数一定时, 发泡率越小, 试样的单位体积密度越大, 试样相应地变硬, 试样的耐压缩性能也就越好, 其压缩永久变形也就越小。

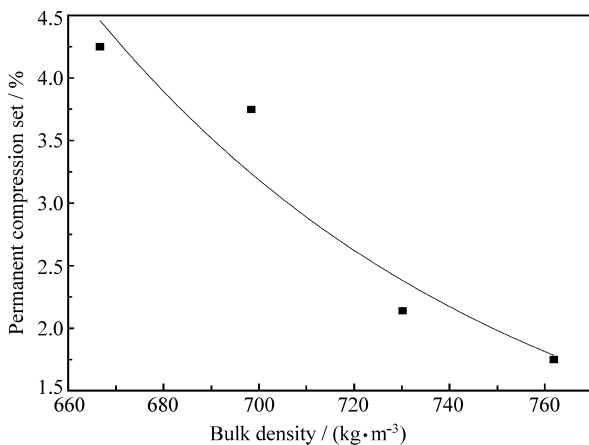


图4 160 N下5%纤维体积分数的SFRFRC试样的压缩永久变形

Fig. 4 Permanent compression set of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction with different spongy rates

对发泡率与压缩永久变形的关系曲线进行拟合, 最终得到发泡率与压缩永久变形的回归方程为  $P = 1.45309 + 1.33768 \times 10^{-6} e^{-0.02\delta}$  (4) 式中:  $\delta$  表示体积密度(即发泡率,  $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $P$  表示压缩永久变形(%); 相关系数  $\gamma=0.95763$ 。

### 2.2.2 定位移5 mm时的压缩永久变形

图5为定位移5 mm条件下, 不同纤维体积分数的SFRFRC的压缩永久变形。从图5可以看出, 压缩位移一定, 在同一发泡率下, 随着纤维体积分数的增加, 试样的压缩永久变形随之减小, 而定压缩量弹性恢复率随之增大。这说明了纤维的加入改善了发泡橡胶的压缩永久变形, 提高了定压缩量弹性恢复率。

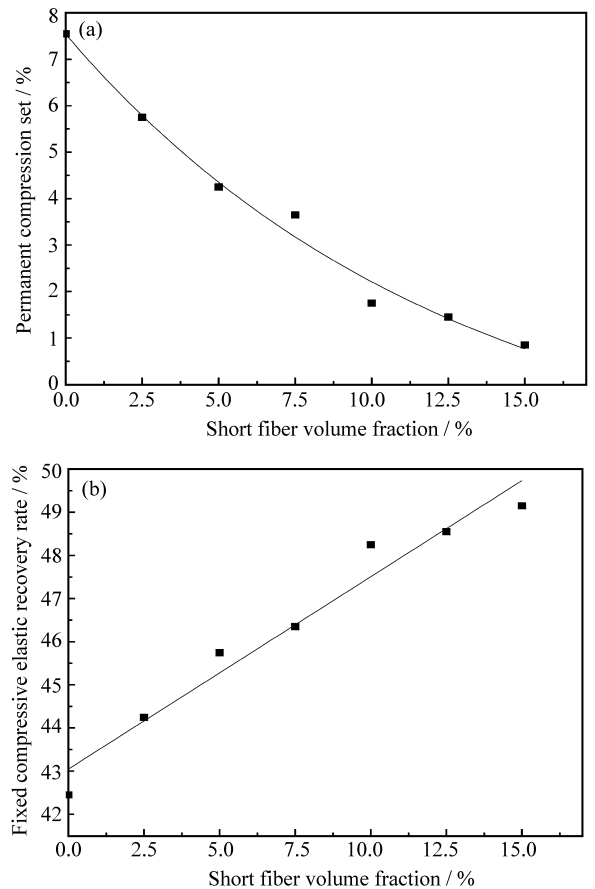


图5 5 mm位移下不同纤维体积分数的试样的压缩永久变形  
Fig. 5 Permanent compression set of SFRFRC with different short fiber volume fractions under 5 mm displacement

对试样的纤维体积分数与压缩永久变形及定压缩量弹性恢复率的关系曲线进行拟合, 最终得到纤维体积分数与压缩永久变形、定压缩量弹性恢复率的回归方程分别为

$$P = -2.18891 + 9.73031e^{-0.08V_f} \quad (5)$$

$$\epsilon_{p1} = 1.37281 \times 10^{-6} - 1.37277 \times 10^{-6} e^{-3.25 \times 10^{-7} V_f} \quad (6)$$

式中： $P$  表示压缩永久变形(%)； $\epsilon_{p1}$  表示定压缩量弹性恢复率(%)； $V_f$  表示纤维体积分数(%)；相关系数  $\gamma$  分别为 0.99369 和 0.97922。

图 6 为定位移 5 mm 条件下，5%纤维体积分数不同发泡率的 SFRFRC 的压缩永久变形。从图 6 可以看出，5%纤维体积分数下，发泡率越大，试样的压缩永久变形也越大，而定压缩量弹性恢复率却越小。这说明发泡率的大小同样也改变了发泡橡胶的压缩永久变形，降低发泡率，可以减小压缩永久变形，提高其压缩弹性恢复率。这主要是因为：纤维体积分数一定时，发泡率越小，则试样的单位体积密度也就越大，即试样相应地变硬，试样的耐压性能也就越好，从而使得试样的压缩永久变形越小，而定压缩量弹性恢复率越大。

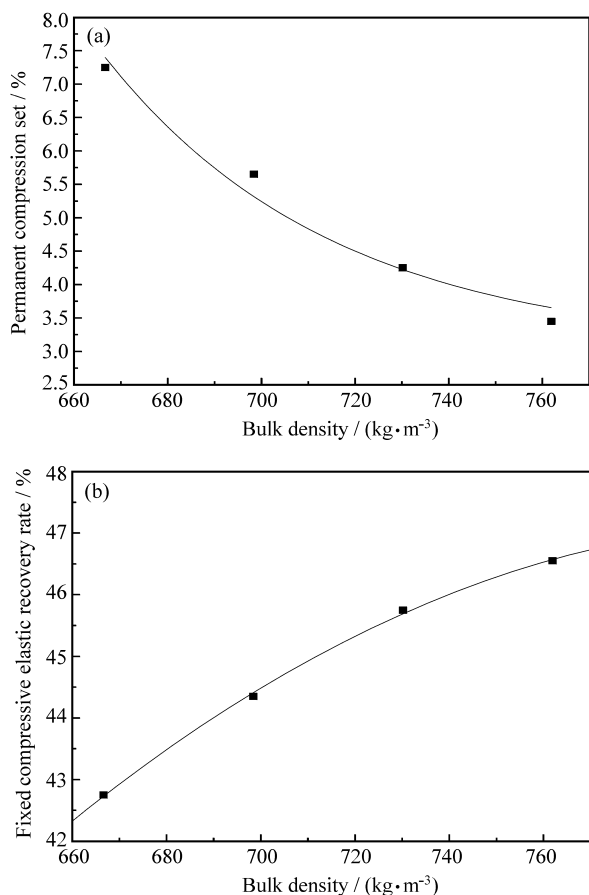


图 6 5 mm 位移下 5%纤维体积分数不同发泡率试样的压缩永久变形  
Fig. 6 Permanent compression set of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction with different spongy rates under 5 mm displacement

对试样的发泡率与压缩永久变形及定压缩量弹性恢复率的关系曲线进行拟合，最终得到 5%纤维体积分数时，发泡率与压缩永久变形、定压缩量弹性恢复率的回归方程如下所示：

$$P = 3.02447 + 3.47517 \times 10^{-6} e^{-0.02\delta} \quad (7)$$

$$\epsilon_{p1} = -84.97418 + 0.32389\delta - 1.98494 \times 10^{-4} \delta^2 \quad (8)$$

式中： $P$  表示压缩永久变形(%)； $\epsilon_{p1}$  表示定压缩量弹性恢复率(%)； $\delta$  表示体积密度(即发泡率， $\text{kg}/\text{m}^3$ )；相关系数  $\gamma$  分别为 0.98943 和 0.99952。

总之，无论是在定压缩力还是定压缩位移条件下，改变纤维体积分数及发泡率均可以影响 SFRFRC 的压缩永久变形和定压缩量弹性恢复率。

### 3 结论

(1) 温度是影响 SFRFRC 压缩性能的重要因素之一。温度在 233~398 K 时曲线较平缓，随着温度的升高，SFRFRC 的高弹性能得到充分发挥，消耗功、模量降低，循环压缩弹性恢复率增大。而在 213 K 时，SFRFRC 的压缩性能发生明显变化，消耗功、压缩模量明显增大，循环压缩弹性恢复率明显减小，表明了 SFRFRC 在 213 K 时已经由高弹态转变为玻璃态，而玻璃化温度在 213~233 K 之间。

(2) 纤维体积分数和发泡率大小均对 SFRFRC 的耐低温性能有很大影响。短纤维的添加和适当改变发泡率都明显改善了 SFRFRC 在低温下的压缩性能。在低温下，添加短纤维的 SFRFRC 的压缩性能及循环压缩弹性恢复率明显优于未加短纤维试样的压缩性能及循环压缩弹性恢复率。而发泡率小的试样的消耗功、压缩模量明显大于发泡率大的试样，发泡率小的试样的循环压缩弹性恢复率优于发泡率大的试样。

(3) 定 160 N 和 5 mm 条件下，同一发泡率、不同纤维体积分数的 SFRFRC，压缩永久变形均随着纤维体积分数的增加而呈指数下降，而定压缩量弹性恢复率随着纤维体积分数的增加而呈指数增大；5%纤维体积分数、不同发泡率的 SFRFRC，压缩永久变形均随着发泡率的增大而增大，而定压缩量弹性恢复率随着发泡率的增大而呈指数下降。

**致谢** 在本课题研究过程中得到了姚穆院士、来侃教授、孙润军教授的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

## 参考文献:

- [1] 朱玉俊. 弹性体的力学改性-填充补强及共混 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1992: 184-236.  
Zhu Yujun. Mechanics modification of elastomer-filling, reinforcing and blending [M]. Beijing: Science & Technology Press, 1992: 184-236.
- [2] Martins Agnes F, De Menezes Sergio M, Visconte Leila L Y, et al. Mechanical and dynamical mechanical properties of chloroprene rubber and cellulose II composites [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2425-2430.
- [3] Ismail H, Rosnah N, Rozman H D. Curing characteristics and mechanical properties of short oil palm fibre reinforced rubber composites [J]. Polymer, 1997, 38(16): 4059-4064.
- [4] Mathew L, Joseph R. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation and loading, alkali treatment, and bonding agent [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 103(3): 1640-1650.
- [5] 曾 铮, 任文坛, 徐 驰, 等. 纤维素短纤维补强天然橡胶复合材料性能的研究 [J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(1): 15-19.  
Zeng Zheng, Ren Wentan, Xu Chi, et al. Study on natural rubber filled with short-cellulose fiber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 29(1): 15-19.
- [6] 肖春金, 田 明, 张立群. 硅酸盐纳米纤维增强橡胶复合材料的机构与性能 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 79-85.  
Xiao Chunjin, Tian Ming, Zhang Liqun. Structure and properties of silicate nano-fiber/rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 79-85.
- [7] 刘洪涛, 周彦豪, 张兴华, 等. 有机短纤维增强橡胶复合材料研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 41-45.  
Liu Hongtao, Zhou Yanhao, Zhang Xinghua, et al. Some new advances in research of short organic fiber-reinforced rubber composite [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2004, 20(3): 41-45.
- [8] 关长斌, 赵玉成, 陆文明. CG 混合纤维/橡胶复合材料的黏弹性 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 75-79.  
Guan Changbin, Zhao Yucheng, Lu Wenming. Viscoelasticity of CG mixed fiber/rubber composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 75-79.
- [9] 林 桂, 刘 力, 张建春, 等. 纤维增强聚合物发泡体的研究进展 [J]. 中国塑料, 2002, 16(1): 7-11.  
Lin Gui, Liu Li, Zhang Jianchun, et al. Research advancement of fiber reinforced foam polymers [J]. China Plastics, 2002, 16(1): 7-11.
- [10] 林 桂, 张建春, 张秀娟, 等. 短纤维对橡胶发泡复合材料增强机理的细观分析 [J]. 橡胶工业, 2004, 51(1): 5-13.  
Liu Gui, Zhang Jianchun, Zhang Xiujian, et al. Study on reinforcement mechanism of short fiber/rubber foam composite [J]. China Rubber Industry, 2004, 51(1): 5-13.
- [11] 林 桂, 刘 力, 张建春, 等. 短纤维/橡胶发泡复合材料的微观结构及拉伸破坏机理 [J]. 橡胶工业, 2003, 50(1): 10-14.  
Liu Gui, Liu Li, Zhang Jianchun, et al. Microstructure and tensile failure mechanism of short fiber/rubber foam composite [J]. China Rubber Industry, 2003, 50(1): 10-14.
- [12] Kadowaki R, Okumura K. Fiber-reinforced expendable composite resin material for molding method thereof: JPN, JP 10 168 206 [P]. 1998-06-23.
- [13] Nomura M, Wada K. Production of fiber reinforced thermoplastic resin lightweight molded product: JPN, JP 10 138 276 [P]. 1998-05-26.
- [14] Ghaus R. Foaming of PS/wood fiber composites using moisture as a blowing agent [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(10): 2124-2132.
- [15] Matuana L M, Park C B, Balatinecz J J. Cell morphology and property relationship of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites [J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(11): 1862-1872.
- [16] 张建春, 陈绮梅, 梁高勇. 一种含短纤维的海绵橡胶: 中国, 1 367 731 [P]. 2002-10-30.